

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-523289
(P2001-523289A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

C 0 8 J 3/20

A 6 1 L 15/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/14

C 0 8 J 3/20

Z

A 6 1 L 15/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/14

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-547274
(86) (22) 出願日 平成10年4月28日 (1998.4.28)
(85) 翻訳文提出日 平成11年10月12日 (1999.10.12)
(86) 国際出願番号 PCT/US98/08505
(87) 国際公開番号 WO98/48857
(87) 国際公開日 平成10年11月5日 (1998.11.5)
(31) 優先権主張番号 60/044,363
(32) 優先日 平成9年4月29日 (1997.4.29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71) 出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー
アメリカ合衆国ミシガン州48674 ミドランド・ダウセンター 2030
(72) 発明者 ウェア, ジョセフ・エル
アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, ジェファーソン・アベニュー 5300
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54) 【発明の名称】 弾力のある高吸収性組成物

(57) 【要約】

すぐれたゲル層レジリエンシーを有する高吸収性ポリマーを、該ポリマーを多価金属塩とドライブレンドして混合物を作り、そして該混合物を、該混合物の重量を基準にして約0.1ないし10重量パーセントの結合剤と接触させることによって調製する。

【特許請求の範囲】

1. すぐれた高吸収性ポリマーの調製法であって、該方法が、該ポリマーを多価金属塩と混合し、ついで該混合物を、該ポリマーと多価金属塩との混合物の重量を基準にして0.1ないし10パーセントの結合剤と密に接触させ、ただしこの場合該接触は揮発性アルコール類が実質的不存在で行われることを含む方法。

2. 多価金属塩の該量が該高吸収性ポリマーの該ゲル層レジリエンシー特性を改善するのに十分な量である請求項1記載の方法。

3. 該多価金属塩が硫酸アルミニウムまたはアルミニウムクロロ水和物もしくはそれらの混合物である請求項2記載の方法。

4. 該結合剤が水である請求項2記載の方法。

5. すぐれた高吸収性ポリマーの調製法であって、

A) 水に不溶の高吸収性ポリマーを、該ポリマーの重量を基準にして0.5ないし8パーセントの硫酸アルミニウムとドライブレンドして、混合物を作り；そして

B) 該混合物を、該混合物の重量を基準にして約0.5ないし5パーセントの水と接触させること

を含む方法。

6. すぐれた高吸収性ポリマー組成物であって、下記の方法、すなわち

A) 該ポリマーを、該ポリマーの重量を基準にして0.5ないし10パーセントの多価金属塩とドライブレンドして、混合物を作り；そして

B) 該混合物を、該混合物の重量を基準にして約0.1ないし10パーセントの結合剤と接触させること

によって生じる物質を含む組成物。

7. 低ゲルブロック性の高吸収性ポリマー組成物であって、該組成物が少なくとも5mmのゲル層レジリエンシーおよび少なくとも20g/gの遠心分離容量を有する組成物。

8. 100重量部の高吸収性ポリマーおよび0.5ないし10重量部のアルミ

ニウムクロロ水和物、硫酸アルミニウム、またはそれらの混合物を含む請求項7

記載の組成物。

9. 請求項 6、7 または 8 記載の組成物を含む吸収性物品。

10. おむつまたはおむつの一部分である請求項 9 記載の物品であって、高吸収性ポリマーおよび硫酸アルミニウムのフルッフに対する重量比が少なくとも 0.5 である物品。

【発明の詳細な説明】**弾力のある高吸収性組成物**

本発明は多価金属塩を含有する高吸収性組成物および前記組成物の調製法に関する。

高吸収性ポリマーはおむつのようなパーソナルケア用品に通常用いられる周知の材料である。これらポリマーは、たとえば水、食塩水、尿、血液、および体内漿液を、その自重の数倍をも吸収することが知られている。しかし、これらポリマーはゲルブロック (gel blocking) と呼ばれる現象を披りやすい。ゲルブロックは粒子表面の急速な膨潤に続くポリマーゲル粒子の凝集に起因する吸収力の低下に関連する。この凝集は吸収される流体から、吸収性ポリマーの一部を陰蔽または閉塞して、ポリマー単位重量当たりの吸収量の減少をもたらす傾向がある。

高吸収性ポリマーはゲルブロックを生じやすいので、該高吸収性ポリマーを、おむつに用いられるセルロースのフラッフ (fluff) のような繊維材料と混合することはおむつの製造にはよくあることである。このフラッフの1つの目的は、ゲルブロック度を低減させるために高吸収性ポリマーの粒子を相互に引き離すことである。残念なことに、最近フラッフの価格が値上がりして、過去において普通に使用したと同量のフラッフを用いることは不経済になってしまった。その結果、おむつ製造業者はフラッフの一部を補助的な高吸収性ポリマーで置き換えたいと考えている。しかし、フラッフの少ないおむつでは公知の高吸収剤はゲルブロックを一層生じやすいので、フラッフを高吸収剤で置き換えることは理想的な解決策ではない。したがって、ゲルブロック性の少ない高吸収性ポリマーを得ることが望ましいであろう。

米国特許第5, 115, 011号は水吸収性ポリマーを、第1がハロゲン、アルミニウム、カルシウムまたはマグネシウムの硫酸塩、酢酸塩もしくは硝酸塩であり、第2が亜硫酸及びチオ硫酸から選ばれる少なくとも1種のオキソ酸の一価

金属塩またはアンモニウム塩である2種類の水に可溶性塩類の水溶液と接触させることによって、このゲルブロック問題を検討している。該特許の比較例3の実

施例において硫酸アルミニウム0.6gとポリマー30gのドライブレンドが調製され、5分後には70パーセント以上のブロックを有することが示されている。

米国特許第5,578,318号は非架橋ポリアクリレート塩類のような物質と多価イオン源とをドライブレンドし、任意に、さらにアルコール類、ある種の湿潤剤、およびポリシロキサン誘導体を添加することによる高吸収性「疎水性被覆粒子」の調製法を開示している。この湿潤物質は使用前に乾燥させる。この特許の実施例XXIIIは2.61重量パーセントのAQUALON A-250、0.21重量パーセントの酢酸アルミニウム、および97.18重量パーセントの水のブレンドを開示している。乾燥後に、この実施例で得た物質は高吸収剤として比較的劣悪な性能を示した。

米国特許第4,090,013号は、水に可溶なアニオン性高分子電解質および多価金属カチオン源から調製した物質を開示している。しかし、この生成物は米国特許第5,578,318号においてゲルブロックを示すと述べられている。

米国特許第4,693,713号は血液および体内漿液用吸収剤を開示し、該吸収剤はある種のポリマーおよびある種の化合物の物理的混合物を含んでいる。該化合物は、水に可溶で、外界温度で注入可能な粉末状で存在し、そして健康に無害であると述べられている。該特許は、該化合物をモノマー溶液に溶解することによって該ポリマーに添加できるか、または乾燥もしくは溶解状態においていつでも該化合物を該ポリマー調製プロセスに加えることができることを教示している。該特許の実施例においてポリマーおよび化合物のドライブレンドが調製される。

J01172457-Aは高吸収性樹脂およびポリアルミニウムクロリドをドライブレンドすることによって調製される組成物を開示している。この文献は、ポリアルミニウムクロリド以外の塩類を用いると水吸収性能が著しく低下することを教示している。

すぐれたゲルブロック抵抗性を有し、そして調製時にオキシ酸の使用を要しな

いと思われる高吸収性ポリマーを得ることが望ましいであろう。すぐれた吸収力、荷重下吸収力および低ゲルブロック性を有する高吸収性ポリマーを得ることがさらに望ましいであろう。さらにまた、そのような性質を有する物質を調製するために、より単純かつ効率的な方法を得ることが望ましいと思われる。

本発明の高吸収性ポリマーはすぐれたゲル層レジリエンシー (gel bed resiliency) を示す。とくに、本発明の高吸収性ポリマー組成物は少なくとも5ミリメートルのゲル層レジリエンシーを示す。ゲル層レジリエンシーは高吸収性ポリマーゲル塊が圧縮後に復元する能力を示す性質である。いかなる理論に拘束されることも望まないけれども、このすぐれたレジリエンシーはゲル層の多孔度を維持することによってゲルブロックを低減させられると思われる。さらに、すぐれたゲル層レジリエンシーは、本発明の高吸収性ポリマーを、高含有量の高吸収性ポリマーを有するおむつのような吸収性物品に用いるのにとくに適するものにすると思われる。

本発明はすぐれた高吸収性ポリマーの調製法を包含する。本発明は、すぐれた高吸収性ポリマーの調製法をも包含し、該方法は該ポリマーを多価金属塩と混合した後該混合物を、該ポリマーと多価金属塩との混合物の重量を基準にして0.1ないし10パーセントの結合剤と密に接触させることを含む。ただし、該接触は揮発性アルコール類が実質的に存在しない状態で行うものとする。本発明はさらに本発明の組成物を含む吸収性物品をも包含する。

本発明のすぐれた高吸収性ポリマーは、高吸収性ポリマーを多価金属塩とドライブレンドした後、該混合物を結合剤と接触させることによって調製される。

本発明において、多価金属塩は、高吸収性ポリマーのゲル層レジリエンシー特性を改善するのに十分な量で用いるのが適切である。混合物の重量を基準にして少なくとも0.5パーセントの多価金属塩を用いるのが好ましい。少なくとも約1パーセントの多価金属塩を用いるのがより好ましく、少なくとも約2パーセントの多価金属塩を用いるのがもっとも好ましい。多価金属塩とポリマーとの混合物の重量を基準にしてわずか約10パーセントの多価金属塩を用いるのが好ましい。わずか約8重量パーセントの多価金属塩を用いるのがより好ましく、わずか

6重量パーセントの多価金属塩を用いるのがもっとも好ましい。用いられる多価金属塩の量は多価金属塩およびポリマーの重量を基準にして0.5ないし10重量パーセントであるのが好ましい。1ないし8パーセントの多価金属塩を用いるのがより好ましく、2ないし6重量パーセントの多価金属塩を用いるのがもっとも好ましい。

多価金属塩は水に可溶であるのが好ましい。好ましい金属カチオンの例にはAl、Fe、Zr、MgおよびZnのカチオンがある。、金属カチオンは少なくとも+3の原子価を有するのが好ましく、Alがもっとも好ましい。多価金属塩中の好ましいアニオンの例にはハロゲン化物、クロロ水和物、硫酸塩、硝酸塩および酢酸塩があり、塩化物、硫酸塩、クロロ水和物および酢酸塩が好ましく、クロロ水和物および硫酸塩がより好ましく、硫酸塩がもっとも好ましい。無機塩類がさらに好ましい。硫酸アルミニウムがもっとも好ましい多価金属塩であって、即入手可能である。硫酸アルミニウムの好ましい形は水和硫酸アルミニウムで、12ないし14個の水和水を有する硫酸アルミニウムがより好ましい。多価金属塩の混合物を用いることができる。ポリマーと多価金属塩との接触は、亜硫酸及びチオ硫酸から選ばれる少なくとも1種のオキシ酸の一価金属塩またはアンモニウム塩が実質的に存在しない場合に行うのが好ましい。好ましい態様では、この接触は二価金属塩が実質的に存在しない場合に行われる。

当業者の周知の手段を用いてポリマーおよび多価金属塩を混合、好ましくはドライブレンドするのが適切である。適当な配合設備の例には、たとえばジャータumbler (jar tumbler)、プラウシャーミキサー (plowshare mixer)、パドルブレンダー (paddle blender)、リボンブレンダー (ribbon blender)、ロータリーブレンダー (rotary blender) および高速ロータリーブレンダーがある。ポリマーおよび多価金属塩は、該2種の物質の実質的に均一な混合が得られるようにドライブレンドするのが好ましい。

多価金属塩とポリマーとの混合物の調製に続いて、混合物を結合剤と接触させる。本発明の好ましい態様では、多価金属塩とポリマーとの混合物がまだ混合ま

たはドライブレンド装置内にある間に、結合剤を該混合物に吹き付ける。結合剤が混合物全体に実質的に均一に分布するように、接触を行わせるのが好ましい。接触工程の圧力および温度は重要ではない。

結合剤は、塩類および高吸収性ポリマーの実質的に均一な混合物を確実に保持するのに十分な量を用いるのが適切である。混合物の重量を基準にして少なくとも0.1パーセントの結合剤を用いるのが好ましい。少なくとも約0.5パーセントの結合剤を用いるのがより好ましく、少なくとも約1パーセントの結合剤を用いるのがもっとも好ましい。多価金属塩およびポリマーの重量を基準にして、わずかに約10パーセントの結合剤を用いるのが好ましい。わずかに約5重量パーセントの結合剤を用いるのがより好ましく、わずかに3重量パーセントの結合剤を用いるのがもっとも好ましい。

結合剤は外界温度において液体であるのが好ましい。結合剤は水、または不揮発性有機化合物すなわち少なくとも150℃の沸点を有する有機化合物である。好ましい結合剤の例には、たとえば水；鉱油のような軽油；およびポリオール、すなわちプロピレングリコール、グリセリン、ポリ（エチレングリコール）およびVORANOL 230-238のような少なくとも2つのヒドロキシル部分を有する炭化水素がある。VORANOL 230-238（登録商標）ポリオール（Dow Chemical Companyから入手可能）が好ましい結合剤で、水がさらに好ましい結合剤である。結合剤の混合物を使用することができる。任意に、結合剤は、さきに示した多価金属塩を含むことができる。このような場合には、本発明の組成物中の多価金属塩の総量はさきに示した通りである。

結合剤の接触工程に続いて、本発明の組成物を混合設備から回収して、使用する準備を整える。組成物は任意に乾燥することができる。

本発明に適切に使用できる水に膨潤可能または軽度に架橋した親水性ポリマーは多量の流体を吸収できる任意の公知の親水性ポリマーであることができる。とくに、本発明に有効な水吸収性ポリマーはカルボキシル部分を含有する水吸収性ポリマーである。水吸収性樹脂100グラム当たり少なくとも約0.01当量のカルボキシル基が存在するのが好ましい。

好ましいカルボキシル含有水吸収性ポリマーの中にはデンプン-アクリロニトリルグラフトコポリマーの水解物、デンプン-アクリル酸またはデンプン-ポリビニルアルコールグラフトコポリマーの部分中和物、酢酸ビニル-アクリルエステルコポリマーのけん化物、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマーの誘導体、アクリロニトリルコポリマーの水解物、アクリロニトリルコポリマー水解物の架橋生成物、架橋カルボキシメチルセルロース、アクリルアミドコポリマーのポリアスパルテート水解物、アクリルアミドコポリマー水解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和物および部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物がある。

若干の適当なポリマーおよびゲル重合法を含む該ポリマーの調製法の例が米国特許第3,997,484号、同3,926,891号、同3,935,099号、同4,090,013号、同4,093,776号、同4,340,706号、同4,446,261号、同4,683,274号、同4,459,396号、同4,708,997号、同4,076,663号、同4,190,562号、同4,286,082号、同4,857,610号、同4,985,518号、および同5,145,906号（いずれも参照として本明細書に組み入れている）に開示されている。さらに、Buchholz, F. L. およびGraham, A. T. の“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, John Wiley & Sons (1998)を参照されたい。このような親水性ポリマーは、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、アクリルアミド及びそれらの誘導体のような水に可溶な α , β -エチレン性不飽和モノマーから調製される。

適当な α , β -エチレン性不飽和モノマーには、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸ならびにそれらのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩；イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミドならびに2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びその塩類がある。好ましいモノマーにはアクリル酸及びメタクリル酸があり、そしてそれらのそれぞれの塩類はたとえばアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を形成する。

本発明に有用な水に可溶なモノマーはモノマー水溶液の総重量を基準にして1

0から80重量パーセントにわたる量で用いることができる。その量がモノマー水溶液の総重量を基準にして15から60重量パーセントにわたるのが好ましい。

任意に、酸モノマーのアルキルエステル、たとえばメチルアクリレートまたはメチルメタクリレートのような少量の他の水に可溶な不飽和モノマーを水吸収性ポリマー中に存在させることができる。さらに、優れた性質を有する生成物を調製するために、たとえばポリビニルアルコール、デンプンおよび水に溶解または膨潤可能なセルロースエーテル類のようなある種のグラフトポリマーを使用することができる。このようなグラフトポリマーは、使用する場合に、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを基準にして最大約10重量パーセントの量で用いられる。さらに、例えば金属反応容器を使用する場合に、溶解による微量金属を除くためにキレート剤を包含させるのが有利な場合もある。このようなキレート剤の1つがVERSENEXTMV-80（ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩水溶液）（Dow Chemical Companyの登録商標）である。該キレート剤は、使用時に、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを基準にして通常100ないし2000 ppmの量で用いられる。

モノマーからポリマーへの少なくとも約95パーセントの転化レベルを得ることが望ましい。重合は、中和されていないか、または重合前に中和もしくは部分中和されている酸モノマーを用いて行うことができる。中和は水性モノマーを、酸モノマー中に存在する酸基の20ないし95パーセントを中和するのに十分な量の塩基性物質と接触させることによって達成させるのが好適である。塩基性物質の量は、酸モノマー中に存在する酸基の、約40ないし85パーセントを中和するのに十分であるのが好ましく、約55ないし約75パーセントを中和するのに十分であるのがもっとも好ましい。モノマー溶液を予備中和する場合には、中和熱がモノマー混合物の早期重合を生じないように中和条件を制御することが重要である。

モノマーの酸基を中和するのに有効な化合物は、典型的には重合プロセスに悪影響を及ぼすことなく酸基を十分に中和する化合物である。該化合物にはアルカリ金属水酸化物ならびにアルカリ金属炭酸塩および重炭酸塩がある。モノマーを

中和するのに用いられる物質はナトリウムまたはカリウムの水酸化物もしくは炭酸塩であるのが好ましい。所望の中和度を調べる場合に、吸収される水性流体と接触またはその中に分散させる生成架橋吸収性ポリマーのpHを、ポリマーが意図される用途に適切な範囲内に確実に保つように注意しなければならない。あるいはまた、未中和のモノマーを用い、その後当該技術分野で公知のように中和して重合を行うこともできる。

水に可溶なモノマーと架橋剤との重合において、通常のビニル付加重合開始剤を用いるのが好都合である。重合を開始させるのに十分に、モノマー溶液に可溶な遊離基重合開始剤が好ましい。たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、および他のアルカリ金属過硫酸塩のような水に可溶な過硫酸塩、過酸化水素、ならびに2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパンHCl)のような水に可溶なアゾ化合物を使用することができる。過酸化水素のような若干のこれら開始剤を、亜硫酸塩またはアミン類のような還元性物質と結合させて、公知のレドックス形開始剤を作ることができる。用いられる開始剤の総量は α , β -エチレン性不飽和モノマー反応物の総量を基準にして0.01から1.0重量パーセント、好ましくは0.01から0.5重量パーセントにわたることができる。

水吸収性樹脂を水に不溶および水に膨潤可能とするために軽度に架橋させることが好ましい。分子単位中に少なくとも2つの重合可能な二重結合を有する選ばれた水に可溶なモノマーおよび架橋剤の共重合によって、望ましい架橋構造を得ることができる。架橋剤は水に可溶なポリマーを架橋させるのに有効な量で存在する。架橋剤の好ましい量は、望ましい吸収力の程度および望ましい吸収流体保持力、すなわち望ましい荷重下吸収力(AUL)によって決定される。典型的には、架橋剤は、使用される α , β -エチレン性不飽和モノマー100重量部当たり0.0005から5重量部にわたる量で用いられる。該量が α , β -エチレン性不飽和モノマー100重量部当たり0.1から1重量部にわたるのがより好ましい。通常、モノマー100重量部当たり約5重量部を上回る量の架橋剤を用いる場合には、生成ポリマーは過大の架橋密度を有し、そして低吸収力および吸収

流体高保持力を示す。架橋剤をモノマー100重量部当たり約0.0005重量部未満の量で用いる場合には、ポリマーは通常過小架橋密度を有し、そして吸収すべき流体と接触すると、粘着性を呈して低い初期吸収速度を示す。

架橋剤は α , β -エチレン性不飽和モノマー水溶液に典型的には可溶であるけれども、架橋剤は単に該溶液に分散可能であればよく、ネガティブな影響はない。かような分散剤の使用は米国特許第4,833,222号(参照として本明細書に組み入れてある)に開示されている。適当な分散剤にはカルボキシメチルセルロース懸濁剤、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、およびポリビニルアルコールがある。該分散剤は α , β -エチレン性不飽和モノマー反応物の総重量を基準にして典型的には約0.005ないし約0.1重量パーセントの濃度で付与される。

典型的な架橋剤には1分子中に $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ および $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ からなる群から選ばれる2ないし4つの基を有するモノマーがある。例示的架橋剤はエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチレンプロパンおよびペンタエリトリールのジアクリレートおよびジメタクリレート; トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールのトリアクリレートおよびトリメタクリレート; 高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート; ペンタエリトリールのテトラアクリレートおよびテトラメタクリレート; ならびにテトラアリルオキシエタンである。

1993年3月18日発行のWO93/05080(参照として本明細書に組み入れてある)に示されているように、ある種の架橋剤はとくに好ましい吸収性をもたらす。このような好ましい架橋剤にはメチレンビスアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸及びその塩類、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ならびにビニルおよびアリル官能性の双方を有するエステルまたはアミド類がある。他のとくに好ましい架橋剤および方法には1994年9月15日発行のWO94/20547(参照として本明細書に組み入れてある)に開示されて

いるものがある。このような好ましい架橋剤には、たとえば高エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート及びアリルメタクリレートのようなポリビニル化合物と、たとえばポリエチレングリコールのようなポリグリコール類との混合物がある。

本発明の実施に有用なポリマーを製造するのに好ましい態様において、部分中和形の α 、 β -エチレン性不飽和モノマー、架橋剤、開始剤および、もしも望ましければグラフトポリマー基質の水溶液を調製する。該混合物の重合は、開始剤を含有する混合物の温度を上げるか、または前記のようにレドックス形開始剤を用いることによって開始させることができる。通常、重合が始まる温度は10から45℃にわたる。重合が行われる温度は用いられるモノマーの種類および使用される特定開始剤系に大きく依存している。重合の最高温度は50から100℃に及ぶのが好ましく、60から100℃に及ぶのがもっとも好ましい。重合の温度を制御する方法は、重合中に発生する熱を除くのに十分な冷却がありさえすれば重要ではない。

得られたポリマーは典型的には当該業界で周知の手段を用いてプレサイズ (p r e - s i z e d) して乾燥する。適当な乾燥手段には流動層乾燥機、回転式乾燥機、強制通風オープンおよび空気循環オープンがある。場合によっては、乾燥を2つ以上の工程、すなわち多工程乾燥で行う。多工程乾燥では、プレサイズポリマー粒子を初期の工程で部分乾燥、たとえばプレサイズポリマー粒子を約25パーセント未満、好ましくは約20パーセント未満の水分レベルに乾燥する。乾燥工程が完了する間に約10パーセント未満、好ましくは約5パーセント未満の水分レベルへの乾燥が達成される。初期の乾燥工程中にプレサイズ粒子は典型的に融合してシートになる。乾燥完了後、ポリマーはより完全にサイジング (s i z i n g) されて平均直径が約0.8mm未満の粒子となる。このようなサイジング中に、極めて小さい粒径、すなわち10ミクロン以下の粒径によって特徴づけられるダスト (d u s t) が生成することがある。生成ダストの量は製造法によって変動する。最終ポリマー生成物が少なくとも160mmの平均粒径を有することが好ましい。

吸収性を改善するために、乾燥粒子をWO93/05080および/またはWO94/20547（いずれも参照として本明細書に組み入れてある）に示されている方法に従って熱処理することができる。とくに、乾燥粒子をモジュラスおよび/または荷重下吸収力（AUL）を増大させるのに十分な時間の間加熱する。前記性質の1つ以上を向上させるために、該熱処理に先立って臭素酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩、またはそれらの混合物のような酸化剤を水吸収性ポリマー中に均一に分布させることができる。このような熱処理は、好ましくは少なくとも約170℃の温度、より好ましくは少なくとも180℃、もっとも好ましくは少なくとも約190℃で行う。該熱処理は好ましくは約250℃未満の温度、より好ましくは約240℃未満の温度で実施する。しかし、好都合なことには本発明の組成物は、熱処理を必要とせずに優れたAULおよびモジュラスを有する。

熱処理の時間は吸収性の改善を行うのに十分でなければならない。必要な熱処理の正確な時間は選んだ設備によって影響され、そして製品の特性を試験することによって経験的に求めることができる。その時間は少なくとも約3分間が好ましく、少なくとも約5分間がより好ましい。時間が長すぎると、プロセスが不経済になり、そして吸収性樹脂が損傷するかもしれないという危険を招く。最大加熱時間は約150分以下が好ましく、60分以下がより好ましい。

熱処理の方法は重要ではない。たとえば強制通風オーブン、流動層加熱装置、加熱スクリュコンベア等を用いてうまく行うことができる。必要ならば、取扱いを容易にするために加熱したポリマーを再湿潤化させることができる。このような再湿潤化は未会合ダストの量を減らすのに役立つかもしれないが、一方ポリマー生成物の凝集をもたらすかもしれない。

ポリマー粒子の吸収性を改善する他の方法はポリマー粒子を表面架橋させることであろう。表面架橋の方法は当該技術分野では周知であり、たとえばDE4244548、DE4020780、EP605150、U. S. 4, 734, 478およびU. S. 4, 666, 983に記載されている。これらの方法はポリマー粒子のモジュラスおよび/または荷重下吸収力を増大させるであろう。

有利なことに、本発明の方法は揮発性アルコール類または湿潤剤のような分散

剤を必要としない。本発明の方法は揮発性アルコール類が実質的に存在しない場合に行うのが好ましく、揮発性アルコール類が存在しない場合に行うのがより好ましい。本発明の目的のためには、揮発性アルコール類は沸点が150℃未満のアルコール類である。

本発明の組成物は任意に、たとえば凝結防止剤のような他の添加剤を含むことができる。凝結防止剤は周知である。シリカが好ましい凝結防止剤の1例である。

本発明の組成物はすぐれたゲル層レジリエンシーを示す。該組成物は好ましくは少なくとも約5mm、より好ましくは少なくとも約9mm、もつとも好ましくは少なくとも約11mmのゲル層レジリエンシーを有する。

本発明の組成物は、すぐれたゲル層レジリエンシーおよび低ゲルブロック特性の他に、結合剤無しで調製されたドライブレンド組成物よりも均一な遠心分離容量 (centrifuge capacity) を示し、かつすぐれた摩耗抵抗を示す。本発明の組成物は好ましくはさらさらして、非凝集性である。驚くべきことに、本発明の組成物はすぐれた透過性を有する。

本発明の高吸収性ポリマーは、使い捨ておむつ、衛生ナプキン、矢筈衣類及び色帯のような水吸収性物品の製造に有用である。本発明の高吸収性組成物は、すぐれた水吸収性能、流体流通性及び僅かな漏洩を示す薄手および超薄手の使い捨ておむつの製造にとくに有用である。

本発明の目的に対し、「フラッフ」という用語には当業者によって理解されるような意味が与えられる。

本発明の組成物を用いて吸収性物品を製造する場合に、該高吸収性組成物を繊維の多孔質マトリックスと混合または結合させるか、またはその中に層状化もしくは分散させることができる。該マトリックスは、木材のパルプまたはフラッフのような親水性繊維、コットンリンター (cotton linter)、および合成繊維または繊維と木材フラッフとの混合物を用いて作る。繊維は目が粗くても、不織布の場合のように接着されていてもよい。合成繊維はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエステルとポリアミドとのコポリマーであることができる。合成繊維は溶融吹込繊維 (melt blown fibers)

)

またはそれを親水性にするように処理した繊維であることができる。さらに、本発明の高吸収性ポリマーは、吸収性構造物の区分室または局部領域内で吸収性物品中に包含させることができる。

使い捨ておむつのような吸収性物品は典型的には液体不浸透性裏材料、液体浸透性本体側表材料および該裏材料と該表材料とにサンドイッチされた液体吸収性複合体を用いて製造される。液体不浸透性裏材料は市販のポリオレフィンフィルムからつくることができ、液体浸透性表材料は、湿潤性がありそして尿を通すことができるスパンボンド化またはコード化繊維ウェブのような市販不織布から作ることができる。

本発明の吸収性物品は5ないし95重量パーセントの本発明の高吸収性ポリマーを含むことができる。典型的な吸収性物品においては、本発明の高吸収性ポリマーを繊維マトリックス中に分散させることができ、その中で高吸収剤は物品の約30ないし70重量パーセントの量で存在し、そして繊維マトリックスは物品の70ないし30重量パーセントを占める。他の形式の吸収性物品の場合には、高吸収剤が封じ込め構造物中に存在することができ、その中で高吸収性ポリマーは約30ないし95重量パーセントの量で存在する。分散高吸収性ポリマーと包含高吸収性ポリマーとの組合せも公知である。

本発明の高吸収性ポリマー組成物のすぐれたゲル層レジリエンシーは、該組成物を、高含有量の高吸収性ポリマーを有する吸収性物品にとくに有用なものとする。これはポリマー対フラッフ比として表すことができる。本発明の好ましい吸収性物品は高吸収性ポリマーおよび硫酸アルミニウムのフラッフに対する重量比が少なくとも0.3、より好ましくは少なくとも0.5、もっとも好ましくは少なくとも1である。おむつや他の吸収性物品の構造は周知であり、そして吸収性物品中のフラッフとして有用な物質も周知である。たとえば米国特許第4,795,454号を参照されたい。

本発明の高吸収性ポリマーは米国特許第3,669,103号、同3,670,731号、同4,654,039号、同4,699,823号、同4,430

, 086号、同4, 973, 325号、同4, 892, 598号、同4, 798

603号、同4, 500, 315号、同4, 596, 567号、同4, 676, 784号、同4, 938, 756号、同4, 537, 590号、同4, 935, 022号、同4, 673, 402号、同5, 061, 259号、同5, 147, 343号、同5, 149, 335号、および同5, 156, 902号（いずれの教示も本明細書に参照として組み入れてある）に記載されているような吸収性物品の製造に用いることができる。

本発明の特定態様

以下の実施例は本発明を説明するために示すものであって、本発明を限定するものと考えてはならない。とくに規定しなければ部及び百分率はすべて重量単位である。

実施例1

1300 gのDRYTECH535（登録商標）高吸収性ポリマーおよび26 gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を実験用ブレンダーに充填した。ブレンダーを始動させて、十分に混合するまで粉末をブレンドした。つぎに、粉末をブレンドし続けながら、VORANO1230-238の3.3パーセント水溶液27 gを微細ミストとして粉末に吹き付けた。溶液の添加に続いて、混合物がさらさらになるまでブレンドを続けた。最終混合物に関する物理的性質の試験結果を表1にまとめた。

実施例2

52 gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は実施例1の方法を繰り返した。

実施例3

78 gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ および40.5 gのVORANOL溶液を用いた以外は実施例1の方法を繰り返した。

実施例4

粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ をアルミニウムクロロ水和物粉末で置き換え

、かつ27.9gのVORANOL 3.2パーセント溶液を使用した以外は実施例2の方法を繰り返した。

実施例5

26gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ および26gのアルミニウムクロロ水和物粉末を用いた以外は実施例4の方法を繰り返した。

実施例6

1300gのDRYTECH 12035（登録商標）高吸収性ポリマーおよび53gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を実験用ブレンダーに充填した。ブレンダーを始動させて十分に混合するまで粉末をブレンドした。つぎに粉末をブレンドし続けながらVORANOL 230-238の3.2パーセント水溶液27.9gを微細ミストとして粉末に吹き付けた。溶液添加後、混合物がさらさらになるまでブレンドを続けた。

実施例7

1200gのDRYTECH 535（登録商標）高吸収性ポリマーおよび32gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を実験用ブレンダーに充填した。ブレンダーを始動して十分に混合するまで粉末をブレンドした。ついで粉末をブレンドし続けながら $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ の4パーセント水溶液40gを微細ミストとして粉末に吹き付けた。溶液の添加後、混合物がさらさらになるまでブレンドを続けた。

実施例8

1200gのDRYTECH 535（登録商標）高吸収性ポリマーおよび24gの粉末状 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を実験用ブレンダーに充填した。ブレンダーを始動して十分に混合するまで粉末をフルンドした。ついで粉末をブレンドし続けながらアルミニウムクロロ水和物の50パーセント水溶液48gを微細ミストとして粉末に吹き付けた。溶液の添加後、混合物がさらさらになるまでブレンドを続けた。

表 1

例	遠心分離容量 (g/g)	PSIAUL (g/g)	0.6PSI AUL (g/g)	GBR 値 (mm)
DRYTECH535 対照	30.1	25	10.8	0.5
DRYTECH2035 対照	29.5	32	26	4.5
実施例1	27.5	27	15	8.0
実施例2	27.1	27	18	10.0
実施例3	26.7	27	19	12.0
実施例4	28.7	25	12	10.0
実施例5	27.9	27	16	9.0
実施例6	27.7	28	23	13.5
実施例7	27.4	27	20	9.5
実施例8	27.1	28	19	9.0

ゲル層レジリエンス (GBR) 試験

まず0.9パーセント食塩水溶液100gを400mlのビーカーに秤取した。つぎに10gの高吸収性ポリマーを該食塩水溶液に注ぎ込んでゲル化するまで混合物を攪拌した。ついで15分間放置することによって生成ゲルを平衡させた。次に5gの該膨潤ゲルを内径2.54cm(1")の円筒に秤取した。ついで重さ3.6gのプラスチックピストンと200gの重りを円筒に入れてゲルを圧縮した。セル内の圧縮ゲルの高さを測定してmm単位で H_c と記録した。次に重りを取り除き、除圧したゲルの高さを測定して、mm単位で H_d と記録した。

GBR値は次式を用いて計算される。

$$GBR = H_c + H_d - 2(H_0)$$

式中、 H_c =圧縮ゲルのmm単位の高さ

H_d =除圧後のゲルのmm単位の高さ

H_0 =空けき容積ゼロのゲル5gのmm単位における理論的高さ

遠心分離容量法

300-600mm (30-50メッシュ) に切断したポリマー試料0.200gを6.4×7.6cm (2.5×3インチ) の矩形の袋に入れて、袋を密封した。この密封した袋を、ブランクを含めて0.9パーセントNaCl溶液中に30分間保持した。次にこの湿潤させた袋を遠心機 (Clay Adams Dynac II, Model #0103) のバスケットに入れて、1600rpmで3分間遠心分離した。袋を取り出し、秤量して膨潤容量を計算した。

荷重下吸収力

荷重下吸収力 (AUL) は次のように測定した。平均直径が300-600mm (30-50メッシュ) で重量が 0.160 ± 0.005 gのポリマー切断試料を円筒形セルに入れた。所望の荷重 (0.3または0.6psiの負荷に対してそれぞれ2.0または3.9kPaの荷重) を載せ、ゲル層底部に対して液圧ヘッドがゼロで、ポリマー直下のスクリーンから0.9重量パーセントNaCl溶液を吸収させた。液体容器の質量減少または試料群の質量増加を記録して加圧力の関数としての膨潤を求めた。ポリマーの質量当たりの得られた液体の質量として荷重下膨潤容量を報告した。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年5月14日（1999. 5. 14）

【補正内容】

請求の範囲

1. 高吸収性ポリマーの調製法において、該方法が、該ポリマーを少なくとも0.5パーセントの多価金属塩（該ポリマーと該塩との混合物の重量を基準にして）とドライブレンドし、ついで該混合物を、該ポリマーと該多価金属塩との該混合物の重量を基準にして0.1ないし10パーセントの、水または少なくとも150℃の沸点を有する有機化合物である結合剤と密に接触させることを含む方法であって、該接触が、揮発性アルコール類が実質的に存在しない場合ならびに亜硫酸およびチオ硫酸から選ばれるオキシ酸の一価金属塩またはアンモニウム塩が実質的に存在しない場合に行われ、かつ該ポリマーが、酢酸ビニルアクリルエステルコポリマーのけん化物、イソブチレンおよび無水マレイン酸のコポリマー誘導体、アクリロニトリルコポリマーの水解物、アクリロニトリルコポリマー水解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーのポリアスパルテート水解物、アクリルアミドコポリマー水解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和物および部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物から選ばれるポリマーである方法。

2. 多価金属塩の該量が1ないし8パーセントで該高吸収剤の該ゲル層レジリエンシー特性が少なくとも7mmである請求項1記載の方法。

3. 該多価金属塩が硫酸アルミニウムまたはアルミニウムクロロ水和物もしくはそれらの混合物である請求項1記載の方法。

4. 該結合剤が水である請求項1記載の方法。

5. すぐれた高吸収性ポリマーの調製法であって、

A) 水に不溶の高吸収性ポリマーを、該ポリマーの重量を基準にして0.5ないし8パーセントの硫酸アルミニウムとドライブレンドして、混合物を作り；そして

B) 該混合物を、該混合物の重量を基準にして約0.5ないし10パーセントの水と接触させること（ただし該接触は、揮発性アルコール類が実質

的に存在しない場合ならびに亜硫酸およびチオ硫酸から選ばれるオキシ酸の一価金属塩またはアンモニウム塩が実質的に存在しない場合に行われるものとする)

を含む方法。

6. すぐれた高吸収性ポリマー組成物であって、下記の方法、すなわち

- A) 酢酸ビニルアクリルエステルコポリマーのけん化物、イソブチレンと無水マレイン酸とのコポリマーの誘導体、アクリロニトリルコポリマーの水解物、アクリロニトリルコポリマー水解物の架橋生成物、アクリルアミドコポリマーのポリアスパルテート水解物、アクリルアミドコポリマー水解物の架橋生成物、ポリアクリル酸の部分中和物および部分中和ポリアクリル酸の架橋生成物から選ばれるポリマーである該ポリマーを、該ポリマーの重量を基準にして0.5ないし10パーセントの多価金属塩とドライブレンドして混合物を作り；そして
- B) 該混合物を、該混合物の重量を基準にして約0.1ないし10パーセントの結合剤と接触させること（ただし該結合剤は、水または少なくとも150℃の沸点を有する有機化合物であり、かつ該接触は、揮発性アルコール類が実質的に存在しない場合ならびに亜硫酸およびチオ硫酸から選ばれる一価金属塩またはアンモニウム塩が実質的に存在しない場合に行われるものとする）

によって生じる物質を含む組成物。

7. 低ゲルブロック性の高吸収性ポリマー組成物であって、該組成物が少なくとも5mmのゲル層レジリエンシーおよび少なくとも20g/gの遠心分離容量を有し、そして該組成物を請求項1記載の方法によって得ることができる組成物。

8. 100重量部の高吸収性ポリマーおよび0.5ないし10重量部のアルミニウムクロロ水和物、硫酸アルミニウム、またはそれらの混合物を含む請求項7記載の組成物。

9. 請求項6、7または8記載の組成物を含む吸収性物品。

10. おむつまたはおむつの一部分である請求項9記載の物品であって、高吸収性ポリマーおよび硫酸アルミニウムのフルッフに対する重量比が少なくとも0.5である物品。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61L15/18 A61L15/60		Info. Joint Application No PCT/US 98/08505
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 748 836 A (KNOWASTE TECHNOLOGIES INC.) 18 December 1996 see abstract; claims 1-4 see page 6, line 2 - line 22 ---	1-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F05, AN 87-149264 XP002074320 & SU 1 261 996 A (LENGD. FORESTRY ACAD.) 7 October 1986 see abstract --- -/-	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 August 1998		Date of mailing of the international search report 21/08/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5813 Pohlmann 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Griffith, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.
PCT/US 98/08505

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 071 063 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH.) 9 February 1983 see the whole document & US 4 693 713 A cited in the application -----	1-10
A	DE 41 33 699 A (J. GARTZEN ET AL.) 15 April 1993 see the whole document -----	1-10
A	EP 0 386 897 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD.) 12 September 1990 see claims & US 5 115 011 A cited in the application -----	1-10
A	DE 42 06 857 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH.) 9 September 1993 see the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/08505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 748836 A	18-12-1996	AT 147448 T	15-01-1997
		AU 8848191 A	26-05-1992
		CA 2095150 A,C	30-04-1992
		WO 9207995 A	14-05-1992
		DE 69124107 D	20-02-1997
		DE 69124107 T	26-06-1997
		DK 558512 T	12-05-1997
		EP 0558512 A	08-09-1993
		ES 2098375 T	01-05-1997
		GR 3023037 T	30-07-1997
		US 5558745 A	24-09-1996
		JP 6502454 T	17-03-1994
EP 0071063 A	09-02-1983	DE 3128100 A	27-01-1983
		WO 8300289 A	03-02-1983
		JP 58501107 T	14-07-1983
		US RE33839 E	03-03-1992
		US 4693713 A	15-09-1987
DE 4133699 A	15-04-1993	NONE	
EP 386897 A	12-09-1990	JP 2311503 A	27-12-1990
		CA 2010565 A	31-08-1990
		DE 69019049 D	08-06-1995
		JP 2289625 A	29-11-1990
		KR 9505304 B	23-05-1995
		US 5115011 A	19-05-1992
DE 4206857 A	09-09-1993	NONE	